

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 1 月 8 日 (08.01.2004)

PCT

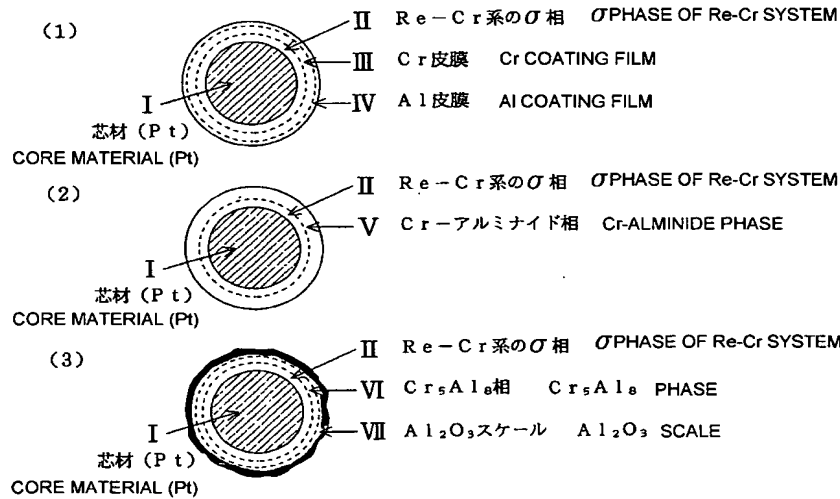
(10) 国際公開番号  
WO 2004/004418 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H05B 3/12, C23C 10/28 (72) 発明者; および  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008334 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 成田 敏夫  
(22) 国際出願日: 2003 年 6 月 30 日 (30.06.2003) (NARITA, Toshio) [JP/JP]; 〒001-0901 北海道 札幌市  
(25) 国際出願の言語: 日本語 北区新琴似1条9-7-8 Hokkaido (JP).  
(26) 国際公開の言語: 日本語 (74) 代理人: 西 義之 (NISHI, Yoshiyuki); 〒235-0036 神奈  
(30) 優先権データ: (81) 指定国 (国内): US. 川県 横浜市 磯子区中原4-26-32-211 西 特許事務所  
特願2002-191587 2002 年 7 月 1 日 (01.07.2002) JP Kanagawa (JP).  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術 振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県 川口市  
本町4-1-8 Saitama (JP). (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).  
添付公開書類:  
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: METAL BASED RESISTANCE HEATING ELEMENT AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF

(54) 発明の名称: 金属系抵抗発熱体とその製造方法



(57) Abstract: A metal based resistance heating element, which comprises a core material of a platinum group metal or a refractory metal and, formed on the surface thereof, a coating film having at least two layers, wherein the film has an inner layer of the core side comprising a  $\sigma$  (sigma) phase of a Re-Cr system and an outer most layer of the surface side comprising aluminide or silicide, or which comprises an alloy core material containing a platinum group metal or a refractory metal and Re and Cr diffused therein, and, formed on the surface thereof, a coating film comprising at least one layer, wherein the coating film is an aluminide layer or a silicide layer.

(57) 要約: 白金族金属又は耐火金属芯材の表面に少なくとも2層からなる皮膜を形成した部材であって、芯材側の内層はRe-Cr系の $\sigma$ (シグマ)相であり、表面側の最外層はアルミナイド層又はシリサイド層である金属系抵抗発熱体。または、白金族金属又は耐火金属に拡散したRe及びCrを含有する合金芯材の表面に少なくとも1層からなる皮膜を形成した部材であって、該皮

[続葉有]

WO 2004/004418 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

膜はアルミナイド層又はシリサイド層である金属系抵抗発熱体。

## 明 細 書

## 1 金属系抵抗発熱体とその製造方法

## 技術分野

本発明は、室温から2000℃以上に亘る広い温度領域をカバーし、かつ、各種雰囲気（酸化性、還元性、真空、腐食性雰囲気、等）において使用できる金属系抵抗発熱体とその製造方法に関する。

## 背景技術

金属系抵抗発熱体として広く使用されているNi-Cr合金は1100℃、Fe-Al-Cr合金は1250℃が耐熱限界温度である。白金又は白金合金は耐熱性と耐食性を有し、加工性にも優れることから、各種分析機器等の精密温度制御用の抵抗発熱素材として、1600℃までの温度域で使用されている。

しかし、高温の酸化雰囲気では酸化消耗による減肉を生じ、また、炭素化合物を含む還元雰囲気における脆化、さらに、硫黄含有雰囲気（硫化水素、亜硫酸ガス、等）では硫化腐食される、などの欠点を有する。

一方、耐熱性により優れたタングステン、タンタル等の抵抗発熱体があり、2000℃以上の温度域まで使用されるが、耐酸化性に乏しいため、高真空環境での使用に限定される。耐火金属は、皮膜に欠陥が生じると芯材の破局的な酸化が生じるので、苛酷な環境では使用することができない。酸化雰囲気中においても長時間使用可能にしたものとしてこれらの金属の表面にジルコニア被膜を形成し

1 たものがある（特許文献1）。

非金属系発熱体として、シリコンカーバイド発熱体は1650℃、珪化モリブデン発熱体は1750℃までの酸化性雰囲気で使用されている。しかし、両者とも脆性材料であり、加工が難しく、熱衝撃性に劣るという欠点を有する。また、

5 炭素系発熱体は酸化消耗のため、酸化性雰囲気ではその使用が制限される。

レニウム金属は、タングステンに次ぐ高い融点を有し、かつ、白金族金属及び耐火金属に比較して、2～4倍の電気抵抗を有する。この高融点と高電気抵抗は、特に、箔帯、極細線等の発熱体素材として望ましい特性であり、レニウム金属は、超高温で使用する抵抗発熱体の素材として有望である。しかし、レニウム金属は

10 耐酸化性に劣り、さらに、脆性材料であり加工性に乏しい。

特許文献1 特開平5-299156号公報

#### 発明の開示

本発明は、レニウム合金皮膜を用いることにより白金族金属又は耐火金属を芯  
15 材とする耐熱性と耐高温腐食性に優れた金属系抵抗発熱体を提供するものである。  
すなわち、本発明は、下記のものからなる。

（1）白金族金属又は耐火金属芯材の表面に少なくとも2層からなる皮膜を形成した部材であって、芯材側の内層はRe-Cr系の $\sigma$ （シグマ）相であり、表面側の最外層はアルミナイド(aluminide)層又はシリサイド(silicide)層であること  
20 を特徴とする耐熱性と耐高温腐食性に優れた金属系抵抗発熱体。

（2）白金族金属又は耐火金属に拡散したRe及びCrを含有する合金芯材の表面に少なくとも1層からなる皮膜を形成した部材であって、該皮膜はアルミナイ

1      ド層又はシリサイド層であることを特徴とする耐熱性と耐高温腐食性に優れた金属系抵抗発熱体。

        (3) 白金族金属又は耐火金属素材を目的形状の部材に成形し、次いで、Re-Cr合金の皮膜、又はRe皮膜とCr皮膜の複層皮膜を被着させ、次いで、熱処理してRe-Cr系の $\sigma$  (シグマ)相からなる内層を形成し、さらに、アルミニウム又はシリコンの拡散浸透処理を施してアルミナイド層又はシリサイド層を形成することを特徴とする上記(1)の耐熱性と耐高温腐食性に優れた金属系抵抗発熱体の製造方法。

        (4) Re-Cr系の $\sigma$  (シグマ)相からなる内層の上にCr皮膜及びAl皮膜を被着させ、次いで、熱処理することによりアルミニウムの拡散浸透処理によるCr-アルミナイド層を形成することを特徴とする上記(3)の金属系抵抗発熱体の製造方法。

        (5) Re-Cr系の $\sigma$  (シグマ)相からなる内層の上にRe皮膜及びAl皮膜を被着させ、次いで、熱処理することによりアルミニウムの拡散浸透処理によるRe-アルミナイド層を形成することを特徴とする上記(3)の金属系抵抗発熱体の製造方法。

        (6) Re-Cr系の $\sigma$  (シグマ)相からなる内層の上にRe皮膜を被着させ、次いで、シリコンの拡散浸透処理によるRe-シリサイド層を形成することを特徴とする上記(3)の金属系抵抗発熱体の製造方法。

20      (7) 白金族金属又は耐火金属素材を目的形状の部材に成形し、次いで、Re-Cr合金の皮膜、又はRe皮膜とCr皮膜の複層皮膜を被着させ、次いで、熱処理して素材にRe及びCrを拡散させて素材を素材金属-Re-Cr合金に変化

1      させ、さらに、アルミニウム又はシリコンの拡散浸透処理を施してアルミナイド層又はシリサイド層を形成することを特徴とする上記(2)の耐熱性と耐高温腐食性に優れた金属系抵抗発熱体の製造方法。

5      (8) 素材金属-Re-Cr合金の上にCr皮膜及びAl皮膜を被着させ、次いで、熱処理することによりアルミニウムの拡散浸透処理によるCr-アルミナイド層を形成することを特徴とする上記(7)の金属系抵抗発熱体の製造方法。

(9) 素材金属-Re-Cr合金の上にRe皮膜を被着させ、次いで、シリコンの拡散浸透処理によるRe-シリサイド層を形成することを特徴とする上記(7)の金属系抵抗発熱体の製造方法。

10      本発明の抵抗発熱体の素材は白金族金属(Pt, Ir, Rh, Ru)又は耐火金属(W, Ta, Mo, Nb)である。本発明の抵抗発熱体としての効果を阻害しない限りこれらの金属に少量の合金成分が含有されていてもよい。

15      まず、白金族金属又は耐火金属からなる素材を目的形状の部材に成形し、次いで、Re-Cr合金の皮膜、又はRe皮膜とCr皮膜の複層皮膜を被着させ、次いで、熱処理してRe-Cr系の $\sigma$ (シグマ)相からなる層を形成する。

Re-Cr合金の皮膜、又はRe皮膜とCr皮膜の複層皮膜の被着は、Re-Cr合金の電気めっきやReめっきとCrめっきの複層電気めっきが好ましい。Re-Cr合金の電気めっきは、例えば、次の方法で実施できる。

20      耐熱ガラス製電解槽1(内容積1l(リットル))を用意し、下記の組成の電解浴を用意する。電解浴の組成;  $\text{AlCl}_3$ :63mol%,  $\text{NaCl}$ :20mol%,  $\text{KCl}$ :17mol%

次いで、電解槽1の電解浴中に、0.1~5重量%の $\text{ReCl}_4$ 、0.1~5重量%の $\text{CrCl}_3$ を添加し、電解浴を0.3m/sで攪拌しながら、電解浴温度1

1 60℃で、種々の電解電位でめっきを行う。

Re-Cr合金皮膜のCr組成の範囲は、Re-Cr系の $\sigma$ 相（40～60原子%Cr）の範囲であり、50原子%程度が望ましい。以下の実施例では、レニウム合金の皮膜は電気めっき法を用いて作製している。しかし、CVD、PVD、  
5 スパッタリング、などの方法もまた使用できるものであり、電気めっき法に限定するわけではない。

Reの電気めっきは、例えば、上記の電解槽1の電解浴に0.1～5重量%のReCl<sub>4</sub>を添加し、電解浴を0.3m/sで攪拌しながら、電解浴温度160℃で、種々の電解電位で行う。Crめっきは、通常のサージェント浴によるめっきでよい。  
10 い。

続いて、めっきにより形成した皮膜を真空又は不活性ガス雰囲気中で、中間熱処理を行う。この熱処理方法としては、通電加熱法、通常の電気炉加熱法等、いずれの加熱方式でも良い。通電加熱法の場合は、電流は主として芯材を流れ、芯材が加熱される。この中間熱処理により、Re-Cr系 $\sigma$ （シグマ）相からなる層  
15 を芯材表面に形成するか、又は芯材とRe-Crめっき層を相互拡散させて芯材金属-Re-Cr合金に変化させる。

前者のRe-Cr系 $\sigma$ （シグマ）相からなる層を形成する場合、例えば、通電加熱法で、10℃/分の速度で1300℃まで昇温、1～10時間保持する。保持時間は2時間程度が望ましい。昇温中に、Re-Cr皮膜が剥離・脱落しないことが肝心である。亀裂などはあってもよい。この中間熱処理によりRe-Cr皮膜層のクラックなどの欠陥を修復すると同時に、Re-Cr系 $\sigma$ （シグマ）相からなる連続的な層が形成される。  
20

1 後者の芯材金属—R e—C r 合金に変化させる場合、芯材／R e (C r) 界面から相互拡散が進行し、芯材は芯材金属—R e—C r 合金に変化する。そのためには、加熱温度は芯材金属の融点直下まで昇温することが望ましい。

次に、アルミニウム又はシリコンの拡散浸透処理を施す。A l 又はS i の拡散  
5 処理にはパックセメンテーション法を用いることができる。しかし、熔融金属A l 又はS i への浸漬などの方法もあり、これらのいずれの方法でもよい。熔融塩浴からのA l—C r の合金めっきによりアルミニウムの拡散浸透処理を行ってもよい。

R e—C r 系 $\sigma$  (シグマ) 相からなる層の上に、C r 皮膜とA l 皮膜を被着させ、  
1 0 次いで、高温で熱処理を行ってC r—アルミナイドを形成してもよい。熱処理の温度は800～1300℃で、1000℃程度が望ましい温度である。この場合、C r 皮膜の厚さは約5～30  $\mu$ mで、10  $\mu$ m程度が望ましい。C r 量が少ないとき、連続的なC r (A l) 層が形成されず、多すぎると、熱サイクル下で亀裂、剥離を形成するため好ましくない。C r は主としてR e との合金を形成する。R  
1 5 e とR e 合金に、A l は殆ど固溶しない。熱処理時にA l の一部は蒸気として系外に逃げる。

また、R e—C r 系 $\sigma$  (シグマ) 相からなる層の上に、R e 皮膜とA l 皮膜を被着させ、次いで、高温で熱処理を行ってR e—アルミナイドを形成してもよい。熱処理の温度は約800～1300℃で、1000℃程度が望ましい温度である。  
2 0 この場合、R e 皮膜の厚さは約5～30  $\mu$ mで、R e 量が少ないとき、連続的なR e—A l 層が形成されず、多すぎると、熱サイクル下で亀裂、剥離を形成するため好ましくない。

1 Re-Cr系の $\sigma$ (シグマ)相からなる層の上にRe皮膜を被着させ、次いで、  
シリコンの拡散浸透処理によるRe-シリサイド層を形成してもよい。この場合、  
Re皮膜の厚さは約5～30 $\mu\text{m}$ で、Re量が少ないとき、連続的なRe-Si  
5 層が形成されず、多すぎると、熱サイクル下で亀裂、剥離を形成するため好ましくない。

## 図面の簡単な説明

第1図は、実施例1の抵抗発熱体を製造する各工程における線材断面(1、2)  
と酸化試験後における線材断面(3)を示す模式図である。第2図は、実施例2の  
10 抵抗発熱体を製造する各工程における線材断面(1、2)と硫化試験後における線材断面(3は実施例、4は比較例)を示す模式図である。第3図は、実施例3の抵抗発熱体を製造する各工程における線材断面(1、2)を示す模式図である。第4図は、実施例4の抵抗発熱体を製造する各工程における線材断面(1～4)を示す模式図である。第5図は、実施例5の抵抗発熱体を製造する各工程における線材  
15 断面(1～3)と硫化試験後における線材断面(4)を示す模式図である。

## 発明を実施するための最良の形態

### 実施例1

芯材：Pt／皮膜内層：Re(Cr-Pt)／皮膜外層：Re-Cr-アルミナ  
20 イドの構造の抵抗発熱体を下記の工程で製造し、その耐酸化性を試験した。

Pt線材( $\phi 100\mu\text{m}$ )を用意し、先ず、目的の形状に成形した。このPt線材を陰極として、対極として白金電極を使用し、前記の電解槽1の電解浴( $\text{AlCl}_3$

1 :63mol%, NaCl:20mol%, KCl:17mol%)中に、0.4重量%のReCl<sub>4</sub>と0.4重量%のCrCl<sub>3</sub>を添加し、電解浴を0.3m/sで攪拌しながら電解浴温度160℃でCrの組成が50原子%のRe-Cr合金皮膜を厚さ10μm電気めっきした。試料極の電位はAl参照電極の電位に対して±0.0Vであった。

5 Re-Cr合金皮膜をめっきしたPt線材を不活性ガス雰囲気中で、通電加熱により、10℃/分の速度で1300℃まで昇温し、2時間保持し中間熱処理した。続いて、通常のサージェントCrめっき浴から電気めっきにより、Cr皮膜を10μm形成した。

続いて、Re-Cr合金皮膜とCr皮膜を形成したPt線材を陰極として、純度99.9原子%のAl金属を陽極とし、前記の電解槽1の電解浴(AlCl<sub>3</sub>:63mol%, NaCl:20mol%, KCl:17mol%)を用い、電解浴温度160℃で、Al皮膜を厚さ5μm電気めっきした。試料極の電位はAl参照電極の電位に対して-0.10Vであった。

第1図-(1)に、得られた線材断面の構造を模式的に示すとおり、Pt芯材Iの周囲に、少なくとも3層構造の皮膜が形成された。すなわち、芯材I側の内層にはRe-Cr系のσ(シグマ)相II、外層はCr皮膜III、最外層はAl皮膜IVとなっている。その後、不活性ガス雰囲気中で、通電加熱により10℃/分の速度で昇温、600℃に4時間保持した後、さらに、1300℃に加熱、1時間保持した。

20 第1図-(2)に、得られた線材断面の構造を模式的に示すとおり、芯材IはPtであり、皮膜の内層はRe-Cr系のσ(シグマ)相IIである。皮膜外層のCr皮膜IIIと最外層のAl皮膜IVは反応して、75原子%Alを含むCr-アルミナ

1 イド相Vの皮膜外層になっていた。

# 酸化試験

5 上記の皮膜を形成したPt線材を、大気中、1300℃で最長1000時間の酸化試験を行った。なお、比較のために、皮膜を有しないPt線材についても同様の試験を行った。その結果を表1に示す。

(表1)

時間(hr)	腐食量(mg/cm <sup>2</sup> )	
	Pt-Re 材	Pt 材
100	1.0	-0.4
250	1.7	-1.0
500	2.1	-2.0
1000	3.5	-3.9

負の値は質量減少を示す

酸化試験したPt/Re(Cr)/Al-Cr線材の断面組織を観察し、各層に含まれている元素の濃度をEPMA装置で測定した。第1図-(3)に、試験後のPt線材断面の構造を模式的に示す。断面構造は、第1図-(2)のそれと類似しており、高温で保持後も変化は少ないことが分かる。しかし、第1図-(2)と比較すると、皮膜外層のCr-アルミナイド相VはCr<sub>5</sub>Al<sub>8</sub>相VIになっていた。

15 以上の結果から、実施例1のPt/Re(Cr)/Al-Cr線材では、酸化は放物線則に従っており、保護的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>スケールVIIによって保護されていることが分かる。一方、表1に示すように、皮膜を有しないPt線材は酸化消耗により直線的に質量が減少している。すなわち、Pt線材はやせ細っていることが分かる。

## 1 実施例 2

芯材：Pt／皮膜内層：Re (Cr-Pt)／皮膜外層：Re-アルミナイドの構造の抵抗発熱体を下記の工程で製造し、その耐酸化性を試験した。Pt線材に実施例 1 と同じ条件で、Re-Cr 合金皮膜を電気めっきし、中間熱処理した。

5 続いて、前記電解槽 1 の電解浴中に、0.4 重量%のReCl<sub>4</sub>を添加した。電解浴を0.3 m/sで攪拌しながら、電解浴温度160℃で、試料極の電位はAl 参照電極の電位に対して±0.0 Vの条件下で、Reを10 μm電気めっきした。

続いて、前記の電解槽 1 の電解浴中に、Re-Cr 合金皮膜とRe皮膜を形成したPt線材を陰極として、電解浴を0.3 m/sで攪拌しながら、電解浴温度1  
10 60℃で、Al被膜を厚さ15 μm電気めっきした。試料極の電位はAl 参照電極の電位に対して-0.1 Vであった。

第2 図- (1) に、得られた線材断面の構造を模式的に示すとおり、Pt 芯材 I の周囲に、少なくとも3層構造の皮膜が形成された。すなわち、芯材 I 側の内層にはRe-Cr 系のσ (シグマ) 相 II、外層にはRe皮膜 III、最外層はAl 皮膜 IV  
15 となっている。

その後、不活性ガス雰囲気中で、通電加熱により10℃/分の速度で昇温、600℃に4時間保持した後、さらに、1300℃に加熱、1時間保持した。第2 図- (2) に、得られたPt線材断面の構造を模式的に示すとおり、芯材 I はPt であり、皮膜の内層はRe-Cr 系のσ (シグマ) 相 II である。皮膜外層のRe皮  
20 膜 III と最外層のAl 皮膜 IV が反応して、75原子% Al を含むRe-アルミナイド相 V の皮膜外層になっていた。

硫化腐食試験

上記の皮膜を形成したPt線材を、2vol%の硫化水素－水素混合ガス中、1000℃で最長100時間の硫化腐食試験を行った。なお、比較のために、皮膜を有しないPt線材についても同様の試験を行った。その結果を表2に示す。

(表2)

時間(hr)	腐食量(mg/cm <sup>2</sup> )	
	Pt-Re 材	Pt 材
10	1.0	1.4
25	1.7	2.3
50	2.1	7.0
100	3.5	12.0

硫化腐食試験したPt/Re(Cr)/Re-Al線材の断面組織を観察し、各層に含まれている元素の濃度をEPMA装置で測定した。第2図-(3)に、試験後の線材断面の構造を模式的に示す。また、第2図-(4)に比較例として皮膜を有しないPt線材の試験後の線材断面の構造を模式的に示す。第2図-(4)に示すとおり、皮膜を有しないPt線材は、割れたPtS<sub>2</sub>スケールⅧを形成して、表2に示すように、直線則に従って腐食が進行しているのに対して、実施例2のPt線材は放物線則に従い、第2図-(3)に示すとおり、Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>の保護的スケールⅦが形成している。

第2図-(3)より、断面構造は第2図-(2)のそれと類似しており、高温で保持後も変化は少ないことが分かる。しかし、第2図-(2)と比較すると、皮膜外層のRe-アルミナイド相ⅤはRe<sub>5</sub>Al<sub>8</sub>相Ⅵになっていた。

以上の結果から、実施例2のPt/Re(Cr)/Re-Al線材では、硫化は放物線則に従っており、保護的Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>スケールによって保護されていることが

1 分かる。

### 実施例 3

芯材：P t／皮膜内層：R e (C r－P t)／皮膜外層：R e－シリサイドの構造の抵抗発熱体を下記の工程で製造し、その耐酸化性を試験した。P t 線材に実施例 1 と同じ条件で、R e－C r 合金皮膜を電気めっきし、中間熱処理した。続いて、実施例 2 と同じ条件でR e 皮膜を形成した。

続いて、R e－C r 合金皮膜とR e 皮膜を形成したP t 線材を不活性ガス雰囲気中で、S i 粉末の中にP t 線材の必要な部分を埋没させ、通電加熱し、1300℃に昇温、2時間保持した。第3図－(1)に、得られた線材断面の構造を模式的に示すとおり、P t 芯材 I の周囲に、少なくとも2層構造の皮膜が形成した。すなわち、芯材側の内層はR e－C r 系の $\sigma$  (シグマ)相Ⅱ、外層はR e S i<sub>1.8</sub>相Ⅴとなっていた。

### 硫化腐食試験

上記の皮膜を形成したP t 線材を、2 v o l %の硫化水素－水素混合ガス中、1000℃で最長100時間の硫化腐食試験を行った。なお、比較のために、皮膜を有しないP t 線材についても同様の試験を行った。その結果を表3に示す。

(表 3)

時間(hr)	腐食量(mg/cm <sup>2</sup> )	
	Pt－Re 材	Pt 材
10	0.2	1.4
25	0.5	2.3
50	1.0	7.0
100	1.5	12.0

1 硫化腐食試験した Pt/Re (Cr) /Re-Si 線材の断面組織を観察し、  
各層に含まれている元素の濃度を E PMA 装置で測定した。第 3 図-(2)に、試  
験後の線材断面の構造を模式的に示すように、実施例 3 の Pt 線材の硫化腐食量  
は極端に少なく、SiS<sub>2</sub>(少量の SiO<sub>2</sub>を含む)スケールⅦの下合金表面には  
5 薄い高濃度の Re 層が形成していた。この層が、優れた耐硫化性に寄与している  
と考えられる。

#### 実施例 4

芯材：(Re-Cr-Pt)/皮膜内層：Re (Cr-Pt)/皮膜外層：Cr-  
アルミナイドの構造の抵抗発熱体を下記の工程で製造し、その耐酸化性を試験し  
10 た。Pt 線材に実施例 1 と同じ条件で、Re-Cr 合金皮膜を電気めっきした。  
ただし、厚さは 50 μm とした。第 4 図-(1)に、得られた線材断面の構造を模  
式的に示すように、Pt 芯材Ⅰの周囲に、Re-Cr 合金皮膜Ⅱ皮膜が形成され  
ている。

続いて、不活性ガス雰囲気中で、通電加熱により、10℃/分の速度で 160  
15 0℃まで昇温し、2 時間保持して中間熱処理した。第 4 図-(2)に、得られた線  
材断面の構造を模式的に示すように、Pt 芯材Ⅰは Pt を固溶した Re-Cr-  
Pt の σ 相Ⅰ' (Re-41原子%Cr-18原子%Pt)に変化した。

続いて、通常のサージェント Cr めっき浴から電気めっきにより、厚さ 10 μ  
m の Cr 皮膜を形成した。続いて、前記の電解槽 1 の電解浴中に、Cr めっきし  
20 た Pt 線材を陰極として、電解浴を 0.3 m/s で攪拌しながら、電解浴温度 16  
0℃で、試料極の電位は A1 参照電極の電位に対して -0.1 V の条件下で、A  
1 を 5 μm 電気めっきした。第 4 図-(3)に、得られた線材断面の構造を模式的

1 . に示すとおり、Re-Cr-Ptの $\sigma$ 相I'の周囲に、Cr皮膜IIIとAl皮膜IVが形成されている。

その後、不活性ガス雰囲気中で、通電加熱により10℃/分の速度で昇温、600℃に4時間保持した後、さらに、1300℃に加熱、1時間保持した。第4  
5 図-(4)に、得られた線材断面の構造を模式的に示すように、Re-Cr-Ptの $\sigma$ 相I'の周囲にCr-アルミナイド相Vからなる皮膜が形成していた。芯材Iの組成は第4図-(3)と同じであるが、皮膜は主としてCr(Al)相からなる。

#### 酸化試験

上記の線材を、大気中、1500℃で最長400時間の酸化試験を行った。その  
10 の結果を表4に示す。

(表4)

時間(hr)	腐食量(mg/cm <sup>2</sup> )
	Pt-Re 材
100	1.5
200	2.5
400	3.3

15

酸化試験した線材の断面組織を観察した結果、第4図-(4)と類似の組織を有するが、皮膜のCr(Al)の組成は、47原子%Alから35原子%Alに低下した。

以上の結果から、実施例4の(Re-Cr-Pt)/Cr(Al)線材では、酸化  
20 はほぼ放物線則に従っており、保護的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>スケールによって保護されていることが分かる。

#### 実施例5

1 芯材： $(\text{Re}-\text{Cr}-\text{Ta})$ ／皮膜内層： $\text{Re}(\text{Cr}-\text{Ta})$ ／皮膜外層： $\text{Re}-$   
 シリサイドの構造の抵抗発熱体を下記の工程で製造し、その耐酸化性を試験した。  
 Pt線材に代えてTa線材を用い、実施例4と同じ条件で $\text{Re}-\text{Cr}$ 合金皮膜を  
 電気めっきした。第5図-(1)に、得られた線材断面の構造を模式的に示すよう  
 5 に、Pt芯材Iの周囲に、 $\text{Re}-\text{Cr}$ 合金皮膜II皮膜が形成されている。

次に、実施例4と同じ条件で中間熱処理した。第5図-(2)に、得られた線材  
 断面の構造を模式的に示すように、Ta芯材はTaを固溶した $\text{Re}-\text{Cr}-\text{Ta}$   
 の $\sigma$ 相I'に変化した。続いて、上記のTa線材を不活性ガス雰囲気で、Si粉  
 末中に埋没させて、通電加熱し、 $1500^{\circ}\text{C}$ に昇温、2時間保持した。第5図-  
 10 (3)に、得られた線材断面の構造を模式的に示すように、芯材IはTaを固溶し  
 た $\text{Re}-\text{Cr}-\text{Ta}$ の $\sigma$ 相I'であり、皮膜は70原子%以上のSiを含む $\text{Re}-$   
 シリサイド相V( $\text{ReSi}_{1.8}+\text{Si}$ )であった。

#### 硫化腐食試験

上記の皮膜を形成したTa線材を、2vol%の硫化水素-水素混合ガス中、  
 15  $1000^{\circ}\text{C}$ で最長100時間の硫化腐食試験を行った。なお、比較のために、皮  
 膜を有しないTa線材についても同様の試験を行った。その結果を表5に示す。

(表5)

時間(hr)	腐食量( $\text{mg}/\text{cm}^2$ )	
	Ta/Re(Cr)/Si 材	Ta 材
10	0.1	0.4
25	0.4	1.3
50	1.0	4.0
100	1.4	10.0

1 硫化試験した  $\text{Re}(\text{Cr}-\text{Ta})/\text{Re}-\text{Si}$  線材の断面組織を観察し、各層に  
含まれている元素の濃度を EPMA 装置で測定した。第 5 図-(4)に、試験後の  
線材断面の構造を模式的に示すように、実施例 5 の Ta 線材の硫化腐食量は極端  
に少なく、 $\text{SiS}_2$  (少量の  $\text{SiO}_2$  を含む) スケール VII の下の合金表面には  $\text{Re}-$   
5  $\text{Cr}$  相 II' と薄い高濃度の Re 層が形成していた。この層が、優れた耐硫化性に  
寄与していると考えられる。

#### 産業上の利用可能性

室温から  $2000^\circ\text{C}$  以上に亘る広い温度領域をカバーし、かつ、各種雰囲気  
10 (酸化性、還元性、真空、腐食性雰囲気、等)において使用できる金属系抵抗発熱  
体とその製造方法を提供する。

15

20

## 請求の範囲

1. 白金族金属又は耐火金属芯材の表面に少なくとも2層からなる皮膜を形成した部材であって、芯材側の内層はRe-Cr系の $\sigma$  (シグマ)相であり、表面側の最外層はアルミナイド層又はシリサイド層であることを特徴とする耐熱性と耐高温腐食性に優れた金属系抵抗発熱体。

2. 白金族金属又は耐火金属に拡散したRe及びCrを含有する合金芯材の表面に少なくとも1層からなる皮膜を形成した部材であって、該皮膜はアルミナイド層又はシリサイド層であることを特徴とする耐熱性と耐高温腐食性に優れた金属系抵抗発熱体。

3. 白金族金属又は耐火金属素材を目的形状の部材に成形し、次いで、Re-Cr合金の皮膜、又はRe皮膜とCr皮膜の複層皮膜を被着させ、次いで、熱処理してRe-Cr系の $\sigma$  (シグマ)相からなる内層を形成し、さらに、アルミニウム又はシリコンの拡散浸透処理を施してアルミナイド層又はシリサイド層を形成することを特徴とする請求の範囲第1項記載の耐熱性と耐高温腐食性に優れた金属系抵抗発熱体の製造方法。

4. Re-Cr系の $\sigma$  (シグマ)相からなる内層の上にCr皮膜及びAl皮膜を被着させ、次いで、熱処理することによりアルミニウムの拡散浸透処理によるCr-アルミナイド層を形成することを特徴とする請求の範囲第3項記載の金属系抵抗発熱体の製造方法。

5. Re-Cr系の $\sigma$  (シグマ)相からなる内層の上にRe皮膜及びAl皮膜を被着させ、次いで、熱処理することによりアルミニウムの拡散浸透処理によるRe

1     ーアルミナイド層を形成することを特徴とする請求の範囲第3項記載の金属系抵抗発熱体の製造方法。

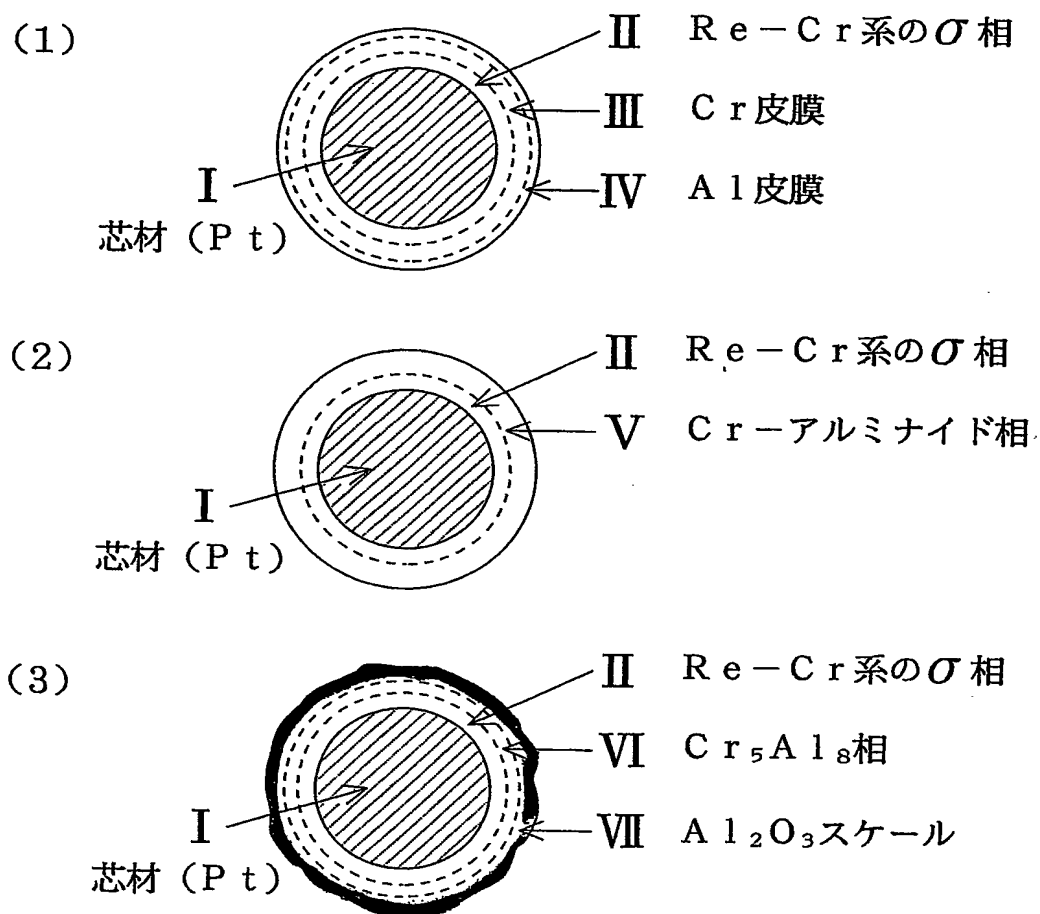
6. Re-Cr系の $\sigma$ (シグマ)相からなる内層の上にRe皮膜を被着させ、次いで、シリコンの拡散浸透処理によるRe-シリサイド層を形成することを特徴とする請求の範囲第3項記載の金属系抵抗発熱体の製造方法。

7. 白金族金属又は耐火金属素材を目的形状の部材に成形し、次いで、Re-Cr合金の皮膜、又はRe皮膜とCr皮膜の複層皮膜を被着させ、次いで、熱処理して素材にRe及びCrを拡散させて素材を素材金属-Re-Cr合金に変化させ、さらに、アルミニウム又はシリコンの拡散浸透処理を施してアルミナイド層又はシリサイド層を形成することを特徴とする請求の範囲第2項記載の耐熱性と耐高温腐食性に優れた金属系抵抗発熱体の製造方法。

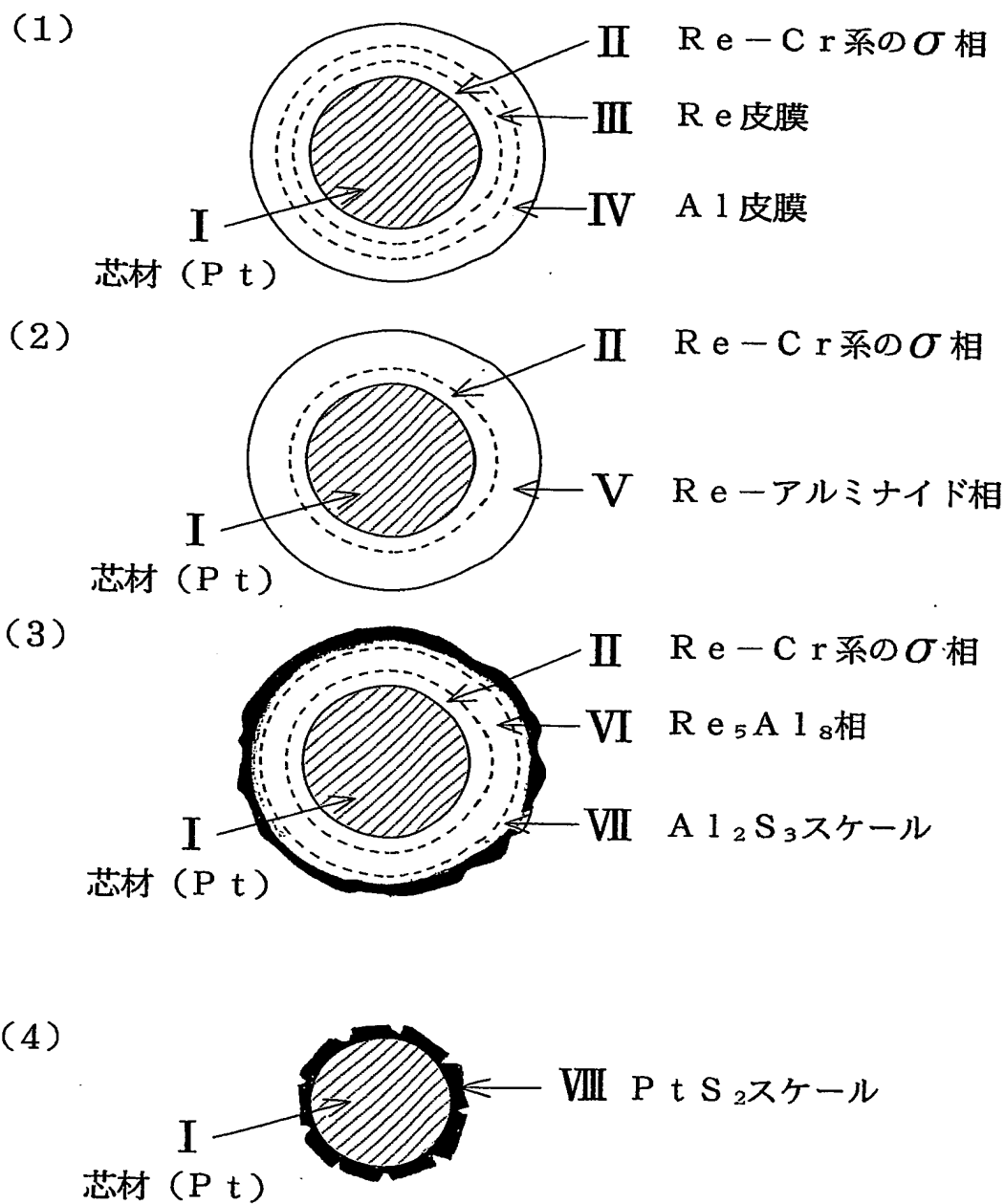
8. 素材金属-Re-Cr合金の上にCr皮膜及びAl皮膜を被着させ、次いで、熱処理することによりアルミニウムの拡散浸透処理によるCr-アルミナイド層を形成することを特徴とする請求の範囲第7項記載の金属系抵抗発熱体の製造方法。

9. 素材金属-Re-Cr合金の上にRe皮膜を被着させ、次いで、シリコンの拡散浸透処理によるRe-シリサイド層を形成することを特徴とする請求の範囲第7項記載の金属系抵抗発熱体の製造方法。

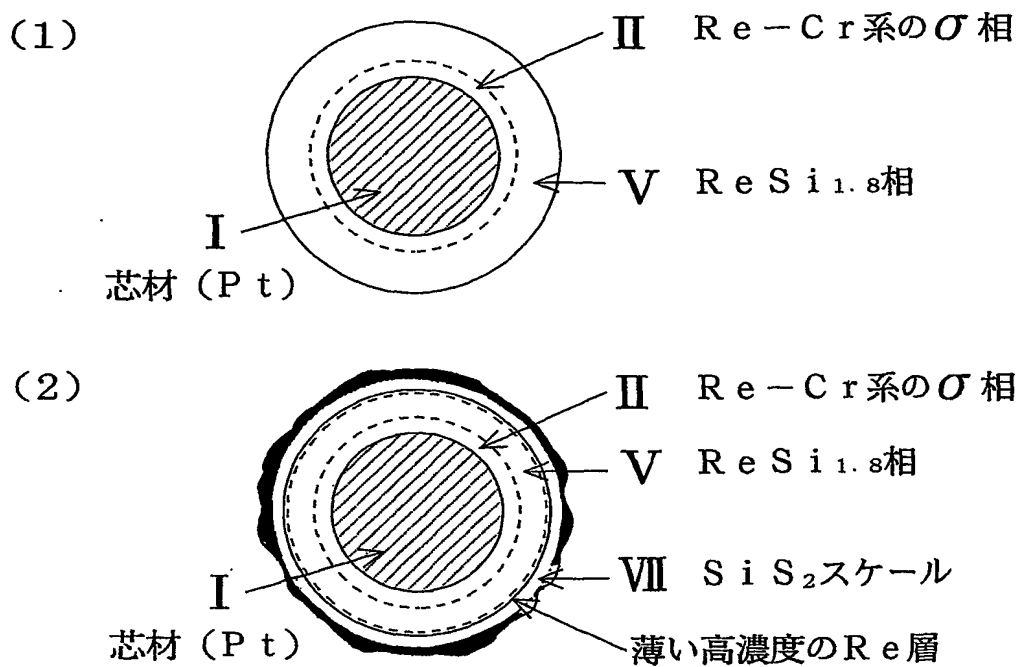
## 第1図



第2図

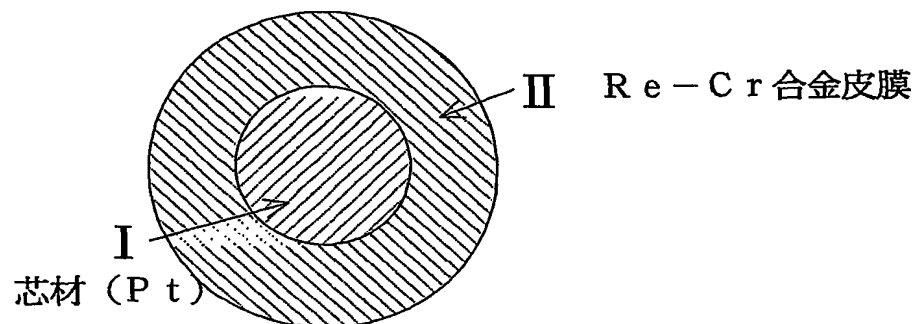


## 第3図

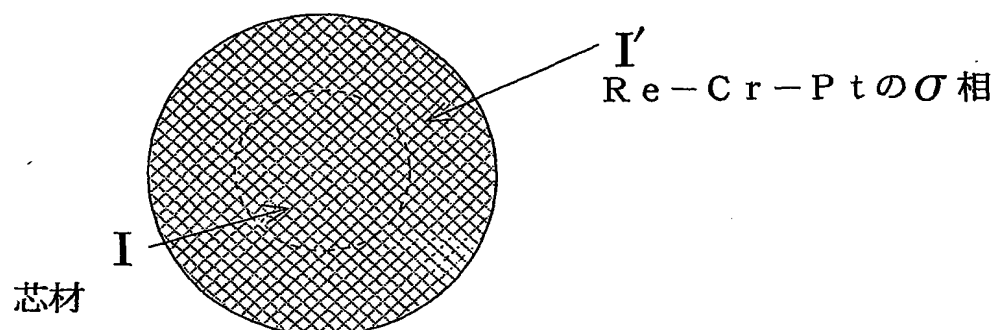


第4図

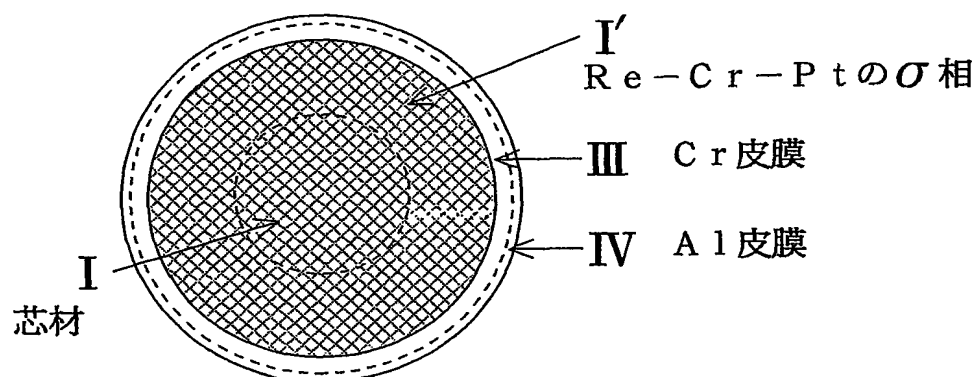
(1)



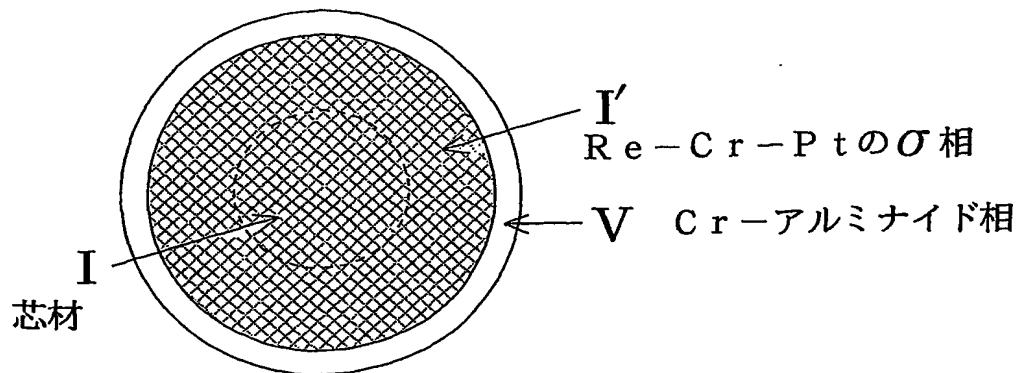
(2)



(3)

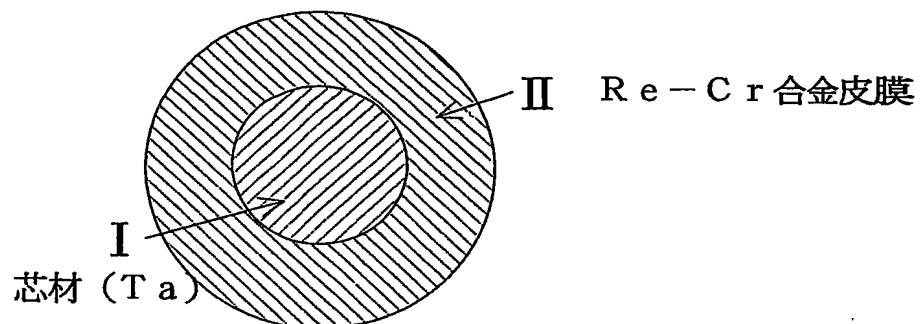


(4)

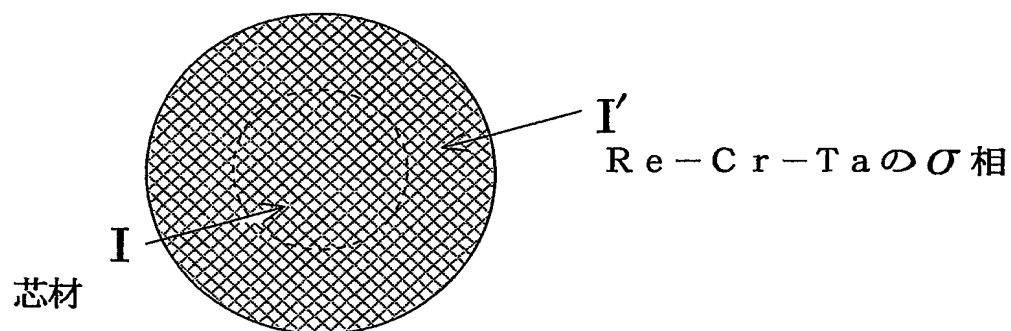


第5図

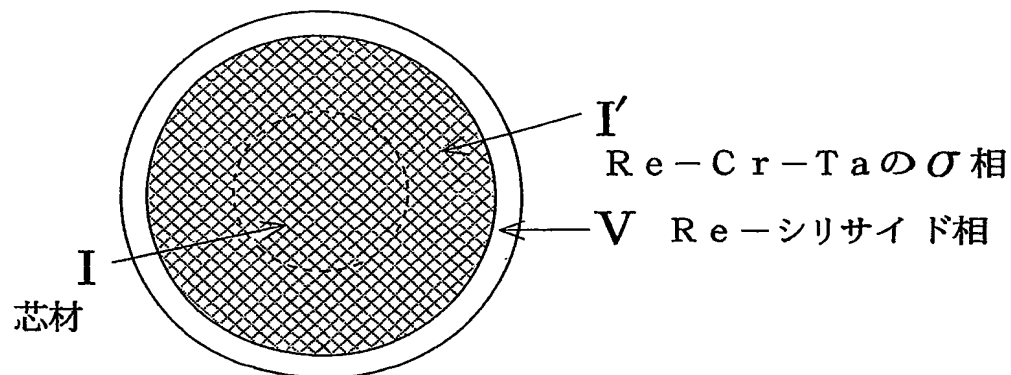
(1)



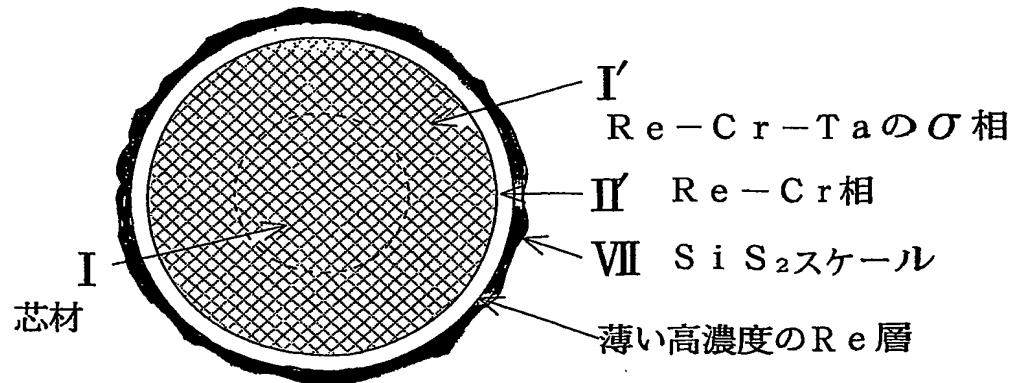
(2)



(3)



(4)



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/08334

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> H05B3/12, C23C10/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> H05B3/12, C23C10/28, H05B48, H05B3/14, H05B3/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-228244 A (NGK Insulators, Ltd.), 24 August, 1999 (24.08.99), Full text; Figs. 1 to 10 (Family: none)	1-9
A	JP 9-245940 A (Jidosha Kiki Co., Ltd.), 19 September, 1997 (19.09.97), All pages; Figs. 1 to 2 (Family: none)	1-9
A	JP 5-299156 A (Nippon Steel Corp.), 12 November, 1993 (12.11.93), Full text (Family: none)	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search 26 September, 2003 (26.09.03)	Date of mailing of the international search report 14 October, 2003 (14.10.03)
--	---

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl<sup>7</sup> H05B3/12, C23C10/28

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl<sup>7</sup> H05B3/12, C23C10/28, H05B/48, H05B3/14, H05B3/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-228244 A (日本碍子株式会社) 1999.08.24, 全文, 第1-10図 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 9-245940 A (自動車機器株式会社) 1997.09.19, 全文, 第1-2図 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 5-299156 A (新日本製鐵株式会社) 1993.11.12, 全文 (ファミリーなし)	1-9

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.09.03

国際調査報告の発送日

14.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

豊島 唯



3L

9432

電話番号 03-3581-1101 内線 3337